

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Mfg. poly:isocyanate having poly:isocyanate structure - comprises cyclic trimerisation of isocyanate gps. of aliphatic or alicyclic di:isocyanate or its preliminary urethanated reaction prod.

Patent Number : JP63057577

International patents classification : C07D-251/34 B01J-031/04 C07B-061/00 C08G-018/79

• Abstract :

JP63057577 A Improvement comprises using 30-800 ppm of a tetraalkylammonium carboxylate having a structure of formula $R_1R_2R_3R_4N^+/RCOO^-$, where each R_1-R_4 = identical or different 1-4C alkyl or benzyl and the total C's of $R_1-R_4=4-12$ and $R=1-18C$ alkyl, phenyl or benzyl, on the basis of the diisocyanate as catalyst. The reaction is stopped when the conversion rate of the diisocyanate to the prod. reaches 10-60% and the residual content of the diisocyanate monomer is reduced to under 0.7%.

USE/ADVANTAGE - Reaction controllability and good reproducibility using easily removable stable catalyst with high activity of aliphatic and alicyclic polyisocyanates having isocyanurate rings with low viscosities, are attained. Useful as curatives in mfg. polyurethane resins for polyurethane paints and cast materials. (0/0)

• Publication data :

Patent Family : JP63057577 A 19880312 DW1988-16 7p * AP:
1986JP-0201672 19860829

JP95116163 B2 19951213 DW1996-03 C07D-251/34 5p FD:

Based on JP63057577 AP: 1986JP-0201672 19860829

Priority n° : 1986JP-0201672 19860829

Covered countries : 1

Publications count : 2

Additional words : POLYURETHANE

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (ASAH) ASAH CHEM IND CO LTD

• Accession codes :

Accession N° : 1988-108821 [16]

Sec. Acc. n° CPI : C 1988-049045

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A01-E02 E07-D13A

E10-A22A E10-A22G

Derwent Classes : A25 E13

• Update codes :

Basic update code : 1988-16

Equiv. update code : 1996-03

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57577

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月12日

C 07 D 251/34

A-7624-4C

B 01 J 31/04

Z-7158-4G

// C 08 G 18/79

NFL

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリイソシアネートの製造方法

⑯ 特 願 昭61-201672

⑰ 出 願 昭61(1986)8月29日

⑱ 発 明 者 坂 和 樹 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 上 柳 薫 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 清水 猛

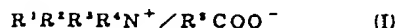
明 細 書

1. 発明の名称

ポリイソシアネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 脂肪族・脂環族ジイソシアネートまたはその予備ウレタン化反応物のイソシアネート基の環状3量化によりポリイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートを製造するに際し、触媒として式(I)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1~4のアルキル基またはベンジル基を表わし、それぞれ同一でも異なつていてもよく、かつ、 $R^1 \sim R^4$ の炭素数の総計が4~12であり、 R^5 は炭素数1~18のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表わす。)

の構造を有するテトラアルキルアンモニウム・カルボキシレートをジイソシアネートに対し30~800 ppm使用し、ジイソシアネートの生成物への転化率10~60%の時点で反応を

停止した後、余剰のジイソシアネートモノマーの含有量を0.7%以下とすることを特徴とするポリイソシアネートの製造方法。

- (2) ジイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートである特許請求の範囲第1項記載のポリイソシアネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えばポリウレタン塗料、注型材等のポリウレタン樹脂を製造する際の硬化剤として有用なイソシアヌレート環を有する脂肪族・脂環族ポリイソシアネートの製造方法に関する。

(従来の技術)

一般に、ジイソシアネートモノマーを触媒により環状3量化して、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートをポリウレタン原料として使用することは公知であり、その触媒も種種のものが知られている。しかしながら、例えば、特開昭57-47319や特開昭55-38380

等に記載されているように、これら公知の触媒は、トリレンジイソシアネート(TDI)等の芳香族ジイソシアネートに対しては横断的な活性を有しているものの、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略記)や3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(以下、IPDIと略記)に代表される脂肪族・脂環族ジイソシアネート類に対しては選択性が強く、脂肪族・脂環族のポリイソシアヌレートの製造は比較的困難である。

一方、イソシアヌレート構造を有する脂肪族・脂環族ポリイソシアネートは、その耐蝕性の面で芳香族系ポリイソシアヌレートに比し格段の性能を有しており、塗料上その価値は非常に高い。したがって、HDIのポリイソシアヌレート製造に関しては、先に述べた特開昭57-47319、特開昭55-38380や、特開昭61-42523、特開昭60-181114等多数の特許出願がなされている。

これらの特許出願により提案されている触媒

また、テトラアルキル第4級アンモニウム・ハイドロオキシドは優れた触媒系ではあるが、自己分解性が高く、触媒保存時に分解、酸化等により着色や触媒活性劣化を起す点で好ましくない。

したがって、当業界では、(1)脂肪族・脂環族ジイソシアネートのイソシアヌレート化活性があること、(2)均一反応系が達成され、その結果として反応の制御性、再現性に優れていること、(3)反応終了後の失活触媒の除去が容易であること、(4)触媒そのものの保存安定性に優れていること等を満足する脂肪族・脂環族ポリイソシアヌレートの製造技術が要望されていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、これらの点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、特定の第4級アンモニウム・カルボキシレート触媒として用いることにより、上記課題を克服できることを見出し、さらに、ポリウレタン樹脂硬化剤として要求される種々の物性、安全性を満足する生成物を得ることが

は、アルキルカルボン酸のNa、K、Zn塩、テトラアルキルアンモニウム・ハイドロオキシド、ヒドロキシアルキル第4級アンモニウム塩等である。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これら触媒のうちアルキルカルボン酸のK、Na、Zn塩系化合物は、触媒がHDI等のジイソシアネートモノマーに溶解しないため、反応系が不均一系となり、反応の再現性、反応の制御性等に問題が多く好ましくない。

一方、第4級アンモニウム塩化合物を触媒とする系では、均一系の達成が可能であるが、これらのうちヒドロキシアルキル第4級アンモニウム塩は、鹽基原子のまわりのアルキル基にイソシアネート基と反応性を有する水酸基を有しているため、イソシアヌレート化反応中にジイソシアネートモノマーまたは生成ポリイソシアヌレートと触媒との付加反応が起り、触媒残基の生成物への混入を避けることが非常に困難となる。

できる製造条件を見出すことにより、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、脂肪族・脂環族ジイソシアネートまたはその予備ウレタン化反応物のイソシアネート基の環状3量化によりポリイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートを製造するに際し、

① 触媒として下式(I)の構造を有するテトラアルキルアンモニウム・カルボキシレートをジイソシアネートに対し30~800 ppm使用すること、



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1~4のアルキル基またはベンジル基を表わし、それぞれ同一でも異なつていてもよく、かつ、 $R^1 \sim R^4$ の炭素数の総計が4~12であり、 R^5 は炭素数1~18のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表わす。)

② ジイソシアネートの生成物への転化率10~60%の時点で反応を停止すること、

③ 反応終了後余剰のジイソシアネートモノマーを除去精製し、生成物中のジイソシアネートモノマーの含有量を0.7%以下とすること、の3点を特徴とする製造方法を提供するものである。

なお、ここでいう転化率とは、仕込ジイソシアネートに対する最終生成物の重量%である。

本発明において用いられる脂肪族・脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、HDI、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、IPDI、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、m-またはp-

-キシリレンジイソシアネート、1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネートモノマーは2種以上混合して用いることも可能である。

これらジイソシアネートモノマーは、最終製品の使用目的に応じ任意に選択されるが、特に低い粘度の最終製品を目標とする場合は、HDIを用いることが好ましい。

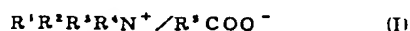
また、これらジイソシアネートモノマーと1~3官能性のアルコールとの予備ウレタン化反応物も原料として好適に使用され得る。ここに用いられる1~3官能性のアルコールの例としては、例えば、メタノール、エタノール、各種ブタノール、2-エチル-ヘキサノール、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,3-または1,4-または2,3-ブタレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸エステル、2-

エチル-1,3-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール等の低分子量化合物および分子量約200~10,000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。

これらのうち、生成物と他樹脂との相溶性の観点から好ましいものとしては、1,3-または2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸エステル、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール等側鎖を有するジオールが挙げられる。

アルコールとジイソシアネートモノマー予備反応時のNCO/OH当量比は、10~100程度の値から目的に応じ選択される。

触媒として用いられる化合物は、一般式(I)



で示されるテトラアルキルアンモニウム・カルボキシレートである。

$R^1 \sim R^4$ はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブ

チル基、sec-ブチル基、ベンジル基の中から選ばれ、かつ、 $R^1 \sim R^4$ の炭素数の総計が4~12であることが必要である。この炭素数の総計が12を越えると、後述するように、イソシアヌレート化反応を酸性化合物で停止した後の失活触媒が反応系に溶解してしまい、除去が困難となるため好ましくない。また、 R^4 は炭素数1~18のアルキル基または任意に置換されたフェニル基またはベンジル基の中から選ばれる。

このような触媒の例としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、モノエチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルモノエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、モノメチルトリプロピルアンモニウム、モノエチルトリプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、モノメチルトリブチルアンモニウム、モノエチルトリブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウムのそれぞれ酢酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサ酸塩、2-エ

チルヘキサン酸塩、カブリン酸塩、ナフテン酸塩、ミリスチン酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩等が挙げられる。

これら触媒の使用量は、原料であるジイソシアネートモノマーまたはその予備ウレタン化反応物に対し、30～800 ppmが適当である。触媒量が少なすぎる場合は、所望の転化率達成までに時間がかかりすぎて適切でなく、また、触媒量が多すぎる場合は、イソシアヌレート化反応の速度が速すぎ、大きな発熱を伴うため、反応の制御が困難となる。

反応時、溶媒は使用してもしなくてもよいが、イソシアネート基と反応活性を持たない溶媒を使用することにより、反応の制御がより容易になる。

これら溶媒の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル(エーテル)類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベ

ンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル類等が使用可能である。勿論、2種以上の溶媒を混合使用することも可能である。

これら溶媒のうち、芳香族炭化水素類が反応系の着色を抑え、また、失活後の触媒が濾過し易い形状になる点で特に好ましい。

溶媒の使用量は、原料であるジイソシアネートモノマーまたはその予備ウレタン化反応物に対し、重量で1/10～1/2程度が適当である。

イソシアヌレート化反応は、通常30～120℃、好ましくは50～100℃で行われる。反応の進行は反応液のNCO滴定、屈折率、密度、IR測定等により行うことができる。

反応が所望の転化率に達した時点で、停止剤の投入により触媒を失活させて反応を停止する。この転化率は10～60%の範囲で選定するのが適当である。低い転化率で反応を抑えると、より低粘度の生成物を得ることが可能であるが、転化率10%以下では生産性が悪すぎ好ましく

ない。一方、転化率60%以上の場合は、最終生成物の粘度が高くなりすぎて好ましくない。

上記反応停止剤としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド等の酸性物質が用いられる。

これら停止剤により失活された触媒が反応系に不溶化し、濾過により除去可能となることが生成物中への不純物の混入を避け得る点で好ましく、この観点からは、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸を停止剤として使用することが特に好ましい。

なお、触媒として、例えば、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム(コリン)や2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムのハイドロオキシライド、カルボキシレート等のヒドロキシアルキル4級アンモニウム塩を用いた場合、前述のような失活触媒の反応系からの析出が非常に難しく適切でない。また、本発明の触媒である $R^1R^2R^3R^4N^+/R^5COO^-$ の $R^1 \sim R^4$

の炭素総数が12を超える場合も、同じく失活触媒が系に溶解してしまい、濾過不能となるため好ましくない。

かくしてジイソシアネートモノマーの生成物への転化率10～60%時点で反応を終了した後、反応液から未反応のジイソシアネートモノマーおよび溶媒を除去し精製する。精製方法としては、減圧蒸留や溶剤抽出等があるが、一般には流下式薄膜蒸発器が好適に使用される。

この生成物からのジイソシアネートモノマーの除去は充分に行い、生成物中のジイソシアネートモノマーの含有量を0.7重量%以下にする必要がある。この値が0.7重量%を超える場合は、生成物中のジイソシアネートモノマーの蒸気圧が人体に悪影響を及ぼす懸念のあるレベルにまで達する可能性があり、作業者の安全衛生上好ましくない。

(発明の効果)

以上、本発明の製造面での特徴をまとめると、以下のとおりである。

- (1)、触媒活性が高く、少量の触媒使用量で反応が進行する。
 - (2)、触媒の放置安定性が優れている。
 - (3)、均一系の反応であり、反応の制御性、再現性に優れている。
 - (4)、失活後の触媒の除去が容易であり、不純物を含有しない生成物を得易い。
 - (5)、実用上取り扱い易い低粘度の生成物を得ることができる。
 - (6)、生成物はジイソシアネートモノマーを実質的に含有せず、安全性の高い製品が得られる。
- かくして得られたイソシアヌレート環を有する脂肪族・脂環族ポリイソシアネートは、耐候性、耐熱性に優れたポリウレタン原料、例えば、塗料用硬化剤、注型材用硬化剤、熱可塑性樹脂架橋剤等として非常に有用であり、かつ、作業者の衛生上問題となるジイソシアネートモノマーを実質的に含有しないため、安全性にも優れている。

この析出物をろ過により除去した後、流下式薄膜蒸発缶を用いて、1回目0.8 mmHg/150℃、2回目0.1 mmHg/160℃の条件下で溶媒および未反応のHDIを除去、回収する。

得られた生成物は、淡黄色、透明の液体で、その粘度は4500 cps/25℃、NCO含有量は20.4%、遊離HDI量は0.1%であつた。生成物の収量は390g、HDIからの転化率39%であつた。

実施例2～8

第1表に示す処方および条件下で、実施例1と同様にしてイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを得た。得られた生成物の物性を第1表下欄にまとめた。

第1表に用いた略号の内容を以下に示す。

- 1.3-BG : 1.3-ブタンジオール
 NPG : ネオペンチルグリコール
 TEA/2EH : テトラエチルアンモニウム・2-エチルヘキサノエート
 TMA/C₁ : テトラメチルアンモニウム・カ

(実施例)

以下、実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、実施例により限定されるものではない。

実施例1

攪拌器・冷却管・温度計を取りつけた四ツロフラスコにHDI 1000g、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(以下、酢セロと略記する)250g、ネオペンチルグリコール22gを仕込み、攪拌下60℃で2時間予備ウレタン化反応を行う。

次いで、触媒としてテトラメチルアンモニウム・アセテート0.2gをメタノール0.2gに溶解して加え、60℃で4時間イソシアヌレート化反応を行う。反応は均一系で推移する。停止剤として89%リン酸0.18gを加え、反応を停止した後、さらに60℃×1時間加熱を続け、次いで、常温に冷却すると、失活触媒であるテトラメチルアンモニウム・リン酸塩が結晶として析出する。

ブリエート

TBA/C₁ : テトラブチルアンモニウム・アセテート

BZTMA/C₁ : ベンジルトリメチルアンモニウム・カブリエート

ETMA/C₁ : エチルトリメチルアンモニウム・アセテート

第 1 表

| | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| 〔原料〕 | | | | | | | |
| ジイソシアネート | HDI (1000g) | HDI (1000g) | HDI (1000g) | HDI (1000g) | HDI (1000g) | HDI (1000g) | IPDI (1000g) |
| アルコール | — | 1,3-BG (10g) | NPG (20g) | 1,3-BG (35g) | 1,3-BG (20g) | 1,3-BG (20g) | NPG (30g) |
| 溶 剤 | トルエン (200g) | キシレン (200g) | メシチレン (250g) | メシチレン (150g) | 酢セロ (250g) | キシレン (330g) | メシチレン (330g) |
| 予備反応温度 (°C) | — | 70 | 70 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 予備反応時間 (hr) | — | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 〔イソシアヌレート化反応〕 | | | | | | | |
| 触 媒 | TEA/2EH (0.30g) | TMA/C ₁ (0.15g) | TBA/C ₁ (0.07g) | BZTMA/C ₁ (0.07g) | ETMA/C ₁ (0.60g) | TMA/2EH (0.20g) | ETMA/C ₁ (0.40g) |
| 系の均一性 1) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 反 応 温 度 (°C) | 70 | 60 | 60 | 70 | 50 | 60 | 70 |
| 反 応 時 間 (hr) | 4 | 4 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 停 止 剤 | リン酸 (0.12g) | リン酸 (0.07g) | リン酸 (0.03g) | リン酸 (0.03g) | リン酸 (0.38g) | リン酸 (0.08g) | リン酸 (0.25g) |
| 失活触媒の過剰 2) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〔精製条件〕 | 0.8mmHg/150°C 0.1mmHg/160°C | ← | ← | ← | ← | ← | 0.5mmHg/160°C 0.1mmHg/180°C |
| 〔生成物物性〕 | | | | | | | |
| 転 化 率 (%) | 35 | 23 | 17 | 39 | 49 | 28 | 36 |
| 粘 度 (cps/25°C) | 4900 | 1500 | 1400 | 5000 | 11000 | 2300 | 常温固体 |
| NCO 含 量 (%) | 20.9 | 21.8 | 20.6 | 20.3 | 19.9 | 21.2 | 15.0 |
| 遊離ジイソシアネートモノマー含量 (%) | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.1 | 0.6 |

1) ○ : 反応系均一

2) ○ : 失活触媒が結晶となつて反応系から析出し、容易に濾過可能

比較例 1

テトラメチルアンモニウム・ハイドロオキサイド 50%メタノール液を調製し、室温で2週間放置したところ、褐色に着色し、強いアミン臭が認められた。このものを用いた HDI のイソシアヌレート化を、実施例 1 と同様の条件下で合成したが、生成物には強い褐色が認められた。

一方、テトラメチルアンモニウム・アセテートの 50%メタノール溶液は、室温 1ヶ月放置後も変質は認められなかった。

比較例 2

テトラメチルアンモニウム・アセテートの代りに 2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム・アセテート (酢酸コリン) を用い、実施例 1 と同様の反応を行つたところ、リン酸添加後も失活触媒が結晶として析出せず、反応液はうす濁りの状態であつた。この反応液を濾過し、流下式薄膜蒸発缶で実施例 1 と同様に精製したところ、得られた生成物に濁りを生じた。

比較例 3

テトラメチルアンモニウム・アセテートの代りにベンジルトリエチルアンモニウム・アセテートを用い、実施例 1 と同様の反応を行つた。リン酸添加後も反応系は均一であり、失活触媒の濾過による除去は不可能であつた。

比較例 4

実施例 7 の系で触媒量を 0.5g に増加し、反応、停止、精製操作を行つた。HDI の生成物への転化率は 65% であつたが、得られたものの粘度は、25°C において 10 万 cps 以上の極めて粘稠な液体であつた。

比較例 5

実施例 1 の系で触媒量を 1g に変更したところ、反応の制御ができず、反応液温度が上昇しつづけた。反応液温度が 120°C に達した時点でリン酸を過剰量投入し、反応を中断した。

比較例 6

実施例 1 の系で触媒量を 0.02g に変更したところ、イソシアヌレートの生成は認められな

特開昭63-57577(7)

かつた。

代理人

清水

